



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

**TESI DI LAUREA IN
INGEGNERIA CHIMICA E DEI PROCESSI INDUSTRIALI**
(Laurea triennale DM 270/04 – indirizzo Processi industriali)

**RECUPERO DI EPTANO DA UNA MISCELA
AZEOTROPICA**

Relatore: Prof. Massimiliano Barolo
Correlatore: Ing. Michele Lora

Laureando: ANDREA BERNARDINI

ANNO ACCADEMICO 2011–2012

Riassunto

In questo studio si è elaborato un procedimento per il recupero dell'eptano da una soluzione eptano-isopropanolo in un'industria farmaceutica vagliando diverse possibilità operative e sfruttando le caratteristiche chimico-fisiche del solvente stesso, che lo rendono quasi totalmente immiscibile all'acqua. La sua tendenza a sciogliersi in una fase organica, piuttosto che in quella acquosa, ha permesso di progettare un trattamento alternativo in una colonna di distillazione che ne permettesse la separazione.

Si è approfondito lo studio di una tecnica di distillazione con *entrainer* ed è stato possibile, grazie alla disponibilità dell'azienda, effettuare una prova in laboratorio.

Indice

INTRODUZIONE.....	1
CAPITOLO 1 – Descrizione dell’equilibrio di fase	3
1.1 VLE – Equilibrio liquido-vapore e caratterizzazione azeotropo eptano-isopropanolo.	3
1.2 Definizione del diagramma ternario.	5
CAPITOLO 2 – Definizione del processo.	9
2.1 Processo pre-esistente.	9
2.2 Processi studiati	11
2.2.1 Estrazione controcorrente multistadio	11
2.2.2 Concentrazione azeotropo binario	13
CAPITOLO 3 – Prove e risultati sperimentali.	17
3.1 Processo approfondito - Concentrazione azeotropo ternario	17
3.2 Prova in laboratorio	19
Conclusioni e valutazioni in previsione.	21
Nomenclatura	23
Ringraziamenti	25
Riferimenti bibliografici.	27

Introduzione

La stesura di questo elaborato è stata effettuata a seguito di un'esperienza della durata di tre mesi presso lo stabilimento F.I.S. (Fabbrica Italiana Sintetici) di Montecchio Maggiore (VI). L'azienda è leader nella produzione di principi attivi e intermedi chiave, per conto di multinazionali del settore farmaceutico.

Il settore in cui l'azienda opera richiede standard qualitativi molto elevati, che si ripercuotono su tutta la fase produttiva, sia a livello impiantistico che gestionale. I processi sono quindi studiati per garantire il rispetto delle specifiche date dai clienti, ma anche per garantire l'efficienza e quindi l'economicità degli stessi.

Il recupero di solventi è un'operazione secondaria rispetto alla produzione principale, che però permette di ottenere risparmi economici ed un miglioramento delle performance ambientali. Infatti, con l'aumentare dei costi delle materie prime e dello smaltimento dei rifiuti, la concorrenzialità di un'azienda rispetto ad un'altra si può favorire anche con la possibilità di riutilizzare una corrente di scarto. La materia recuperata deve seguire una serie di accertamenti e analisi per valutare se i valori dei parametri rientrano in quelli definiti dall'azienda che ha incaricato il lavoro.

Per le aziende che producono mediante l'utilizzo di impianti a ciclo continuo, possono essere studiate soluzioni tecnologiche *ad hoc* che garantiscano la massima efficienza nella riduzione degli sprechi. Al contrario, per le aziende che lavorano secondo campagne di produzione a ciclo breve, viene richiesta un'elevata flessibilità impiantistica e spesso ci si trova ad operare con impianti strutturalmente non predisposti per tutti i tipi di lavorazione e che richiedono una particolare attenzione nella gestione del processo.

Questo studio fa riferimento alla lavorazione della molecola MK0431-base intermedio per la produzione di un medicinale per il diabete.

Tabella 1. *Caratteristiche dei componenti e composizione media della miscela da trattare*

	PM (g/mol)	BP(°C)	ρ (Kg/L)	% pond	% vol
IPA	60	82	0.785	23	21
Eptano	100	98.4	0.72	77	79

Il procedimento di produzione avviene essenzialmente attraverso una fase di idrogenazione di enamminammide sciolta in metanolo e una successiva distillazione, con sostituzione di solvente in cui si rimpiazza il metanolo con isopropanolo.

Con l'aggiunta di una quantità importante di eptano è possibile far precipitare MK0431-base e una successiva spremitura con presso-filtro permette il recupero finale della molecola. Le acque madri e i lavaggi che rimangono dalla spremitura formano la miscela di lavorazione di composizione media descritta in tabella 1.

Dato il costo relativamente alto dell'eptano (circa 0.95 euro/litro) nasce la necessità di recuperare la frazione importante di eptano, portandolo ad una titolazione paragonabile a quella di materia prima.

Capitolo 1

Descrizione dell'equilibrio di fase

Lo studio dell'equilibrio liquido-vapore delle diverse miscele è fondamentale per definire il tipo di sistema in esame e valutare quali problemi si possono presentare in sede di distillazione. Vengono di seguito esaminate le caratteristiche della miscela iniziale, dell'azeotropo eptano-isopropanolo e i parametri per definirlo.

Viene descritto un diagramma ternario per definire l'equilibrio liquido-liquido della miscela eptano-isopropanolo-acqua utilizzando un programma di simulazione e le istruzioni riportate nel libro Luyben and Chang (2010), *Design and Control of distillation systems for separating azeotropes* (parte 2, *Phase equilibrium*).

1.1 Equilibrio liquido-vapore e caratterizzazione azeotropo eptano-isopropanolo

L'equilibrio di fase per una soluzione binaria in condizioni di non idealità può essere espresso come:

$$y_i P = x_i \gamma_i(P, x) P_i^{sat}(T) . \quad (1.1)$$

Il coefficiente di attività γ_i è la misura della non idealità della miscela e cambia con temperatura e composizione. Per una miscela in condizioni ideali risulta uguale a 1.

Per la definizione della pressione di saturazione dei componenti si è fatto riferimento all'*equazione di Antoine*:

$$\ln P_i^{sat} = A - \frac{B}{C+T} . \quad (1.2)$$

Il coefficiente γ_i è stato ricavato dalle *equazioni di Van Laar*:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_a &= \frac{AB^2 x_b^2}{(Ax_a + Bx_b)^2} \\ \ln \gamma_b &= \frac{BA^2 x_a^2}{(Ax_a + Bx_b)^2} . \end{aligned} \quad (1.3)$$

Facendo riferimento alle sopra elencate formulazioni per la definizione di coefficiente di attività e pressione di saturazione, si è potuto definire l'equilibrio liquido-vapore della miscela.

Lo studio del diagramma viene fatto sfruttando lo strumento *risolutore* di *excel* minimizzando la funzione residua tra la pressione calcolata π_l e la pressione atmosferica $\pi=1$ atm, $\sum(\pi - \pi_l)^2$, fissando come 'cambio celle' la temperatura.

Si ottiene così un vettore temperatura in funzione della composizione che permette di creare diversi diagrammi. Modificando le variabili nel foglio di calcolo è possibile apprezzare come la composizione azeotropica cambi in funzione di pressione e temperatura.

La tabella 2.1 descrive le caratteristiche dell'azeotropo binario di minima temperatura formato da isopropanolo e eptano.

Tabella 1.1. Caratteristiche azeotropo isopropanolo-eptano.

	% vol	% pond	Boiling point (°C)
Isopropanolo	62	49.68	71
Eptano	38	50.32	

Nella condizione azeotropica la fase liquida e la corrispondente fase vapore in equilibrio hanno stessa composizione, $x=y$.

La valutazione del coefficiente di volatilità relativa α avviene attraverso la definizione:

$$\alpha_{ij} = \frac{y_i/x_i}{y_j/x_j} \quad (1.4)$$

La volatilità relativa delle miscele varia in funzione della composizione, temperatura e pressione. Più α devia dall'unità più facile risulta la separazione dei componenti e solitamente un processo ordinario di distillazione diventa non economico quando questa è compresa tra 0.95 e 1.05. Si può osservare che è uguale a uno nel punto azeotropico e che è quindi impossibile arricchire la fase vapore oltre questo limite. Ne deriva che un azeotropo non può essere separato attraverso una distillazione ordinaria. Occorrerà quindi prendere in considerazione tecniche di separazione diverse dalla distillazione semplice.

Da una prima valutazione sul metodo della distillazione si potrebbe considerare favorevole una variazione di pressione. Infatti sfruttando l'ambiente di calcolo *excel* sopra descritto si è potuto creare il grafico di figura 1.1 che descrive il cambiamento della composizione dell'azeotropo al variare della pressione; si nota come, passando dalle condizioni di 0,1, 1 e 10 *atm*, la percentuale di isopropanolo aumenti. In fase di distillazione, procedendo a pressioni elevate, permette di togliere una maggiore quantità di isopropanolo dalla miscela iniziale concentrando l'azeotropo di minima binario. Le difficoltà impiantistiche e strumentali di operare a pressioni elevate portano però ad escludere questa soluzione. Inoltre la tecnica di eliminare l'isopropanolo tramite distillazione dell'azeotropo comporterebbe la perdita di troppo etano e rese di processo non soddisfacenti.

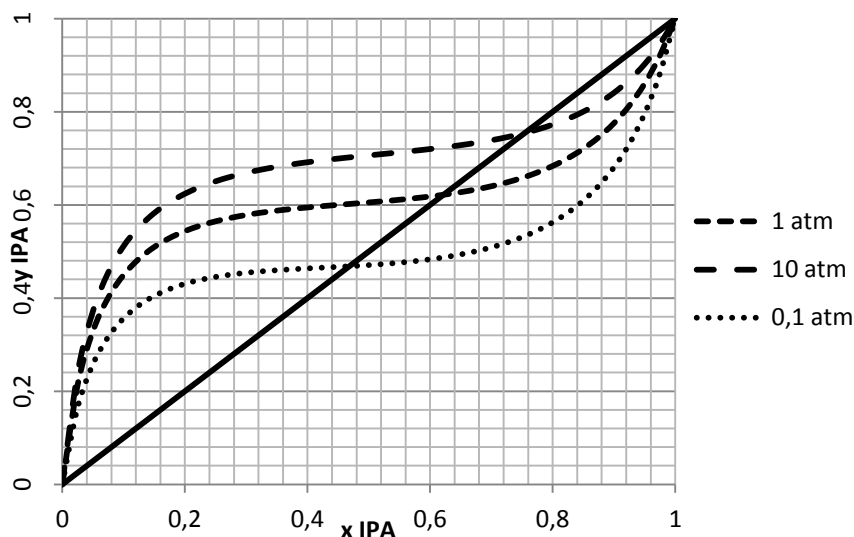


Figura 1.1. Diagramma molare di equilibrio liquido-vapore IPA-HEPTANE a diverse pressioni.

1.2 Definizione del diagramma ternario

Nella definizione di un equilibrio liquido-vapore il ruolo del coefficiente di attività è solo di correzione della tensione di vapore, per cui possono quindi essere utili anche modelli del coefficiente di attività relativamente approssimati come Margules o Van Laar. Nella descrizione di un equilibrio liquido-liquido la definizione dei coefficienti di attività deve essere più precisa, in quanto il loro ruolo è dominante per la dipendenza diretta delle composizioni delle fasi dai coefficienti.

Per lo studio dei diagrammi ternari si è utilizzato un programma di simulazione che si basa sul modello di previsione dei coefficienti di attività NRTL. Tale modello richiede informazioni relative ai tre sistemi binari, specifici dei tre componenti che formano il sistema ternario. Per ogni sistema binario esiste una specifica terna di parametri adimensionali g_{ij} , g_{ji} (parametri di iterazione) e α_{ij} ricavabili da dati sperimentali o da testi specializzati.

Si è previsto di utilizzare un metodo per valutare l'equilibrio liquido-liquido del sistema all'aggiunta di un *entrainer* come l'acqua. Il sistema di figura 1.2 presenta quattro azeotropi di minima temperatura di cui il più volatile è quello ternario.

Dalla definizione di un diagramma ternario dal Perry and Green, *Perry's Chemical engineers' Handbook* (sezione 13-distillation) è interessante ricavare alcune caratteristiche che potranno essere utili nelle valutazioni successive. Nel sistema considerato si nota la formazione di un'ampia lacuna di miscibilità che si crea quando l'energia libera di Gibbs del sistema bifasico è minore di quella del sistema monobasico. In questa zona coesistono due fasi distinte in equilibrio e la miscibilità aumenta all'aumentare della temperatura.

Le linee che intersecano la lacuna sono definite connodali (*tie lines*) e collegano i due punti coniugati posizionati sulla curva di solubilità; mentre la retta che unisce il punto F (composizione iniziale) e l'acqua è la *retta di bilancio* per definire la composizione M dopo l'aggiunta dell'*entrainer*.

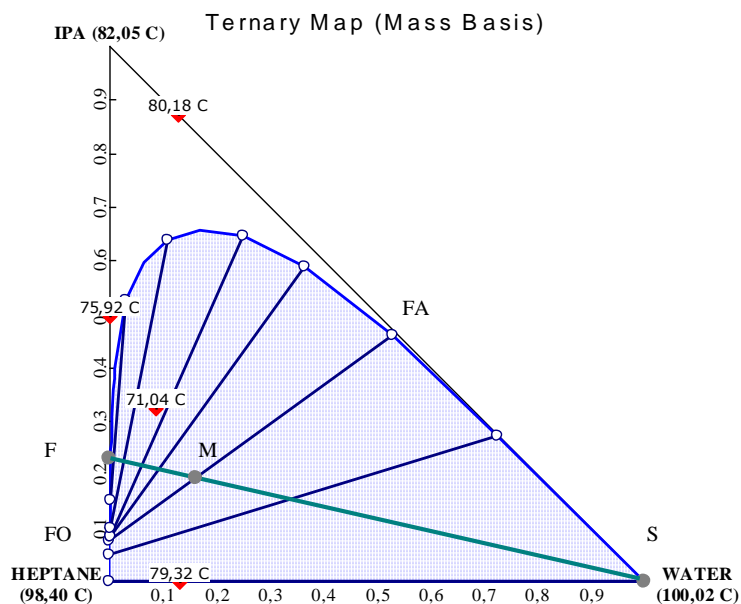


Figura 1.2. Diagramma ternario di equilibrio liquido-liquido IPA-HEPTANE-WATER ricavato a 35°C e a pressione atmosferica. Base: frazione ponderale; modello LLE: NRTL.

Per il diagramma di figura 1.2 valgono i seguenti bilanci:

$$F+S = M = FO+FA; \quad (1.5)$$

$$x_{i,FO}FO+x_{i,FA}FA = x_{i,M}M = x_{i,F}F+x_{i,S}S. \quad (1.6)$$

Inoltre vale la *regola della leva* per la quale:

$$\frac{\overline{MFO}}{\overline{MFA}} = \frac{FA}{FO} \quad (1.7)$$

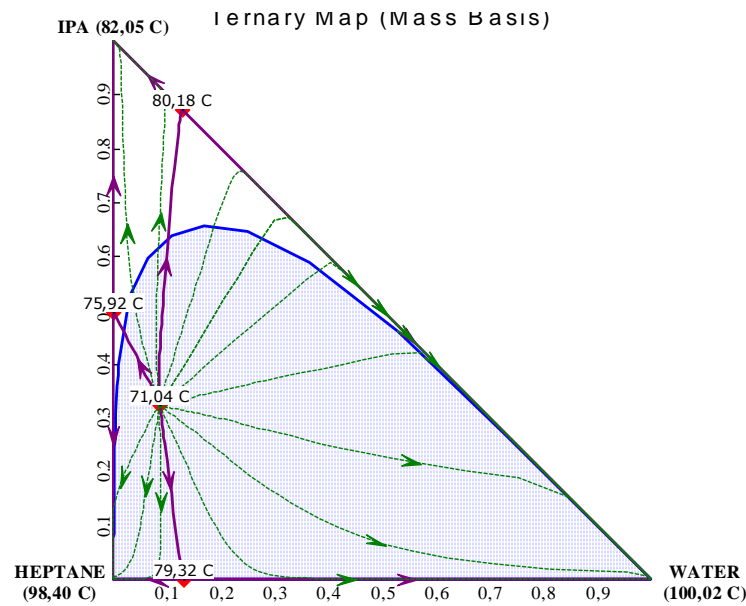


Figura 1.3. Diagramma ternario di equilibrio liquido-liquido IPA-HEPTANE-WATER ricavato a 35°C e a pressione atmosferica. Base: frazione ponderale; modello LLE: NRTL.

Le linee tratteggiate di figura 1.3 sono definite *residue curves* e descrivono il cambiamento di composizione della fase liquida in una miscela, durante un processo di distillazione semplice (*open distillation*). La fase liquida tenderà ad arricchirsi del componente meno volatile quindi le *residue curves* si muoveranno verso il punto a più alta temperatura, sia esso un componente puro o un azeotropo. L'insieme delle *residue curves* per un dato sistema è definito *residue map*, che è spesso utilizzata per esaminare miscele ternarie che non possono essere separate per distillazione a causa di basse volatilità relative o della formazione di azeotropi.

Tutte le *residue curves* che hanno in comune la composizione del punto iniziale e finale definiscono una regione di distillazione. Nel grafico in considerazione le regioni sono tre e sono divise dalle linee continue che uniscono i quattro azeotropi denominate *distillation boundaries*. Tali linee sono delle barriere termodinamiche che non possono essere oltrepassate in sede di distillazione multicomponente.

Figura 2.1. Rappresentazione in diagramma ternario del processo di fig. 2.1. Pressione: 1 atm; temperatura: 35°C; base: frazione ponderale; modello LLE: NRTL.

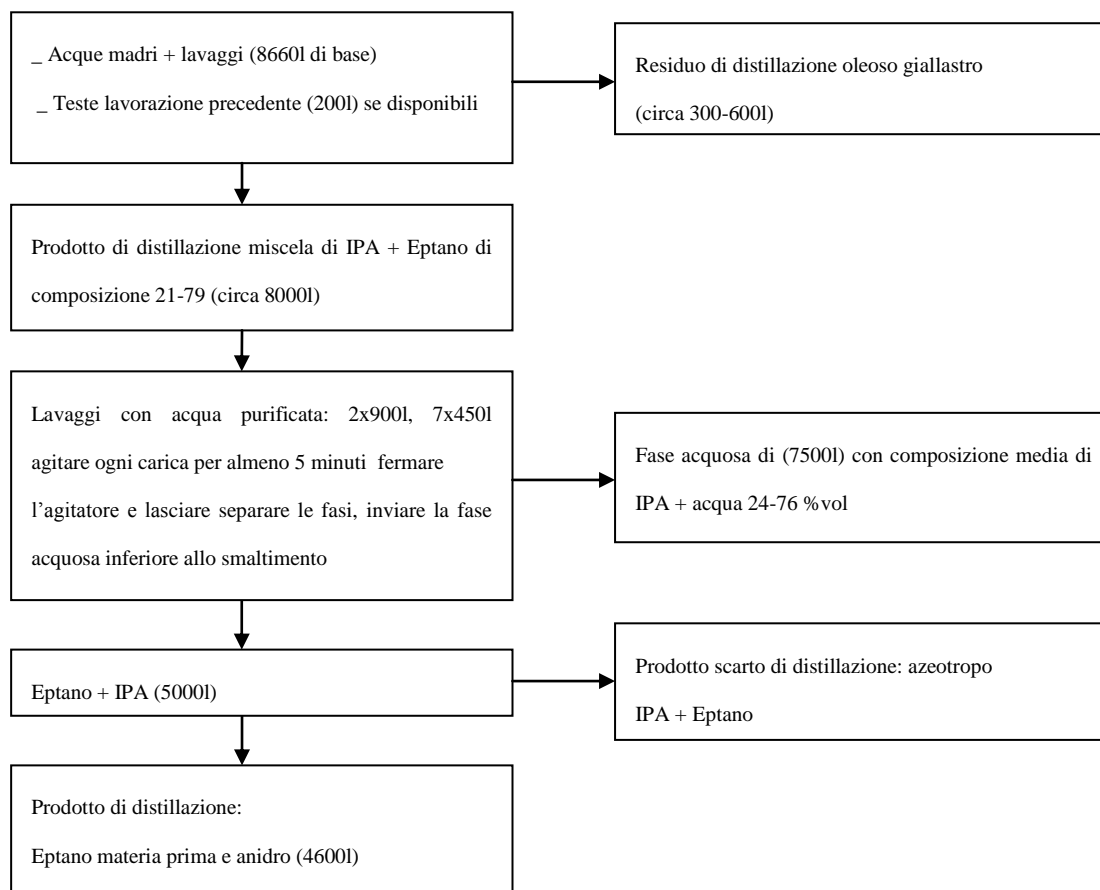


Figura 2.2. Schematizzazione del processo pre-esistente

Le acque madri e i lavaggi derivanti dalla lavorazione seguono un processo schematizzato in figura 2.2.

Con l'ausilio di un diagramma ternario come quello di figura 2.1 e di un foglio di calcolo *excel* in cui si applicano i bilanci elencati precedentemente per un diagramma ternario (formule 1.5;1.6;1.7) è possibile notare come il maggior frazionamento sia ottenuto con i primi due lavaggi: nel primo viene tolto circa il 50% dell'isopropanolo iniziale e nel secondo un altro 15% rispetto l'isopropanolo caricato.

Sebbene il processo presenti una difficoltà di gestione relativamente bassa, non risulta del tutto vantaggioso in quanto si produce una quantità elevata di rifiuti salini difficili da smaltire e si recupera una percentuale relativamente bassa di eptano. Dai dati sperimentali si può rilevare la produzione di circa 1200 kg di fase acquosa ogni 1000 di miscela caricata. Si possono ipotizzare altri metodi che permettano di recuperare più eptano o di integrare il procedimento in essere con altre lavorazioni.

2.2 Processi studiati

A seguito delle conoscenze acquisite e considerate le caratteristiche della miscela si sono vagliate diverse possibilità per definire il processo più efficiente che permetta di ovviare alle difficoltà di separare una miscela azeotropica.

Sono stati scelti come attuabili: un processo di estrazione in controcorrente con solvente e due procedimenti di distillazione con *entrainer*.

2.2.1 Estrazione controcorrente multi-stadio

Si è considerato interessante lo studio di un processo di estrazione multistadio in controcorrente con solvente schematizzata in figura 2.3.

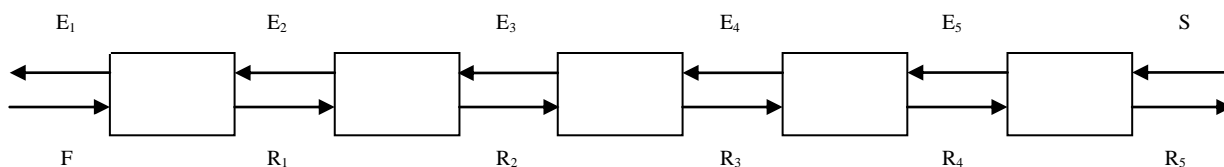


Figura 2.3. Rappresentazione del processo di estrazione in contro-corrente.

Il solvente deve avere caratteristiche tali da permettere la separazione tra isopropanolo ed eptano. La sostanza scelta è l'acqua, in quanto facilmente reperibile e con caratteristiche affini ad un alcol come l'isopropanolo ma che solubilizza con una percentuale minore dello 0,005 (a 25°C in %pond) l'eptano. L'acqua infatti estrae l'isopropanolo dalla miscela e restituisce l'eptano come prodotto *raffinato*.

Si può affrontare questa trattazione facendo riferimento alla costruzione su un diagramma ternario descritta sul libro Guarise (2005), *Lezioni di impianti chimici* (capitolo 16).

I bilanci validi per la costruzione di figura 2.4 sono i seguenti:

$$F+S = M = E+R \quad (2.1)$$

$$Fx_{F,i} + Sx_{S,i} = Mx_{M,i} = Ex_{E,i} + Rx_{R,i} \quad (2.2)$$

Il fascio di rette di bilancio passano tutte per un punto:

$$R-S = F-E = R_{n-1} - E_n = \triangle \quad (2.3)$$

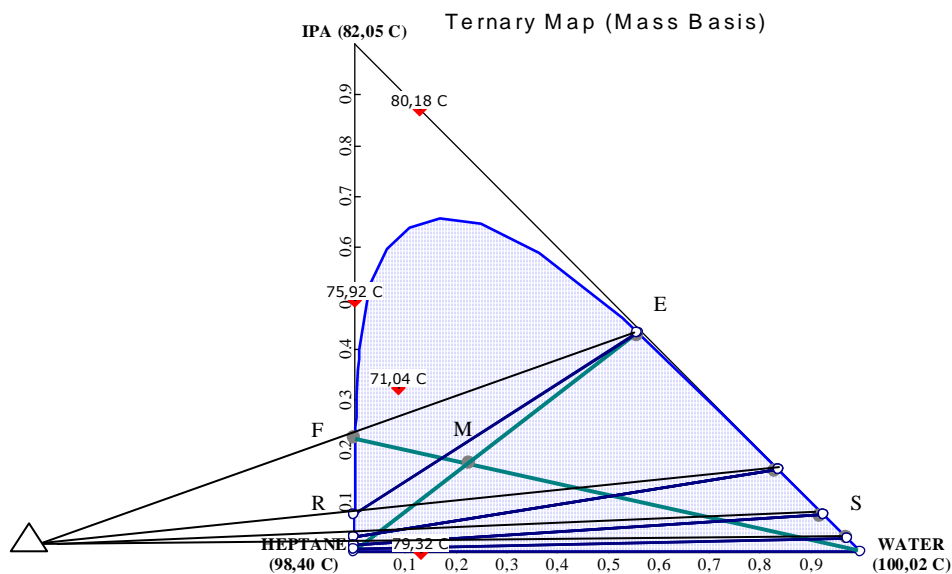


Figura 2.4. Rappresentazione in diagramma ternario del processo di estrazione. Pressione: 1 atm; temperatura: 35°C; base: frazione ponderale; modello LLE: NRTL.

La ricerca del numero di stadi necessario per un dato frazionamento può essere affrontato graficamente.

Nota la portata e la composizione della miscela in entrata (F) e definita la portata del solvente e la sua composizione (pure water), da un semplice bilancio di materia si ricava il punto M, che rappresenta l'alimentazione complessiva. Fissata la composizione limite del raffinato che si vuole ottenere (x_R), la composizione dell'estratto è definita dall'intersezione della \overline{RM} con la curva di solubilità (E). Si procede con la costruzione grafica del processo utilizzando le equazioni delle rette di bilancio e le tie lines.

Con un riferimento di 1000 kg di miscela isopraponolo-eptano in alimentazione e una portata indicativa di 200 kg d'acqua abbiamo una costruzione tipo figura 2.4.

Si può notare come una colonna di estrazione formata da 4 o 5 stadi teorici può dare una titolazione soddisfacente dell'eptano raffinato con una quantità di rifiuti da smaltire bassa.

Dai bilanci di materia si può ricavare che la quantità di fase acquosa, considerato il prodotto di rifiuto, è circa di 500 kg ogni 1000 kg caricati di miscela iniziale. Quantità molto minore rispetto a quella prodotta dal procedimento in essere in azienda (paragrafo 2.1).

2.2.2 Concentrazione azeotropo binario

Una procedura ipotizzabile è quella di concentrare in testa alla colonna l'azeotropo binario IPA-Eptano (circa 50-50 %pond) per poi valutarne la separazione nelle due fasi aggiungendo una quantità di acqua che permetta di raggiungere una concentrazione fissata dell'eptano ricavato come prodotto finale. Dopo la fase di distillazione in colonna e di condensazione è utile miscelare bene l'acqua aggiunta con l'azeotropo distillato.

I bilanci di materia per la rappresentazione di figura 2.5 per il sistema *mixer-fiorentina* possono essere sintetizzati in:

$$F+S = M = FO+FA; \quad (2.4)$$

$$x_{hept}S = x_{hept}M = x_{hept}FO+x_{hept}FA;$$

$$x_{water}S = x_{water}M = x_{water}FO+x_{water}FA; \quad (2.5)$$

$$x_{ipa}S = x_{ipa}M = x_{ipa}FO+x_{ipa}FA.$$

È utile identificare una composizione della fase organica accettabile ovvero che non richieda l'utilizzo di una quantità eccessiva di acqua per la separazione. Da un diagramma ternario (figura 2.6) si ricava la composizione della fase acquosa.

La portata di calore alla caldaia si ricava dalla seguente equazione:

$$Q = \dot{m}\lambda \quad (2.6)$$

in cui Q è la portata di calore, \dot{m} la portata di vapore e λ il calore latente di condensazione del vapore a 10 bar (circa 2000 kJ/kg, dato ricavato da Boeche *et al.*, *Problemi di termodinamica applicata*).

È consigliabile mantenere una portata di vapore \dot{m} abbastanza bassa per avere una portata di distillato in testa alla colonna ridotta e favorirne la completa condensazione prima del passaggio in fiorentina.

Conoscendo Q e il calore latente dell'azeotropo (si è considerata semplificativamente la media pesata tra il calore latente molare dell'eptano e quello dell'isopropanolo) si è potuto calcolare la portata di materiale distillato (F in figura 2.5).

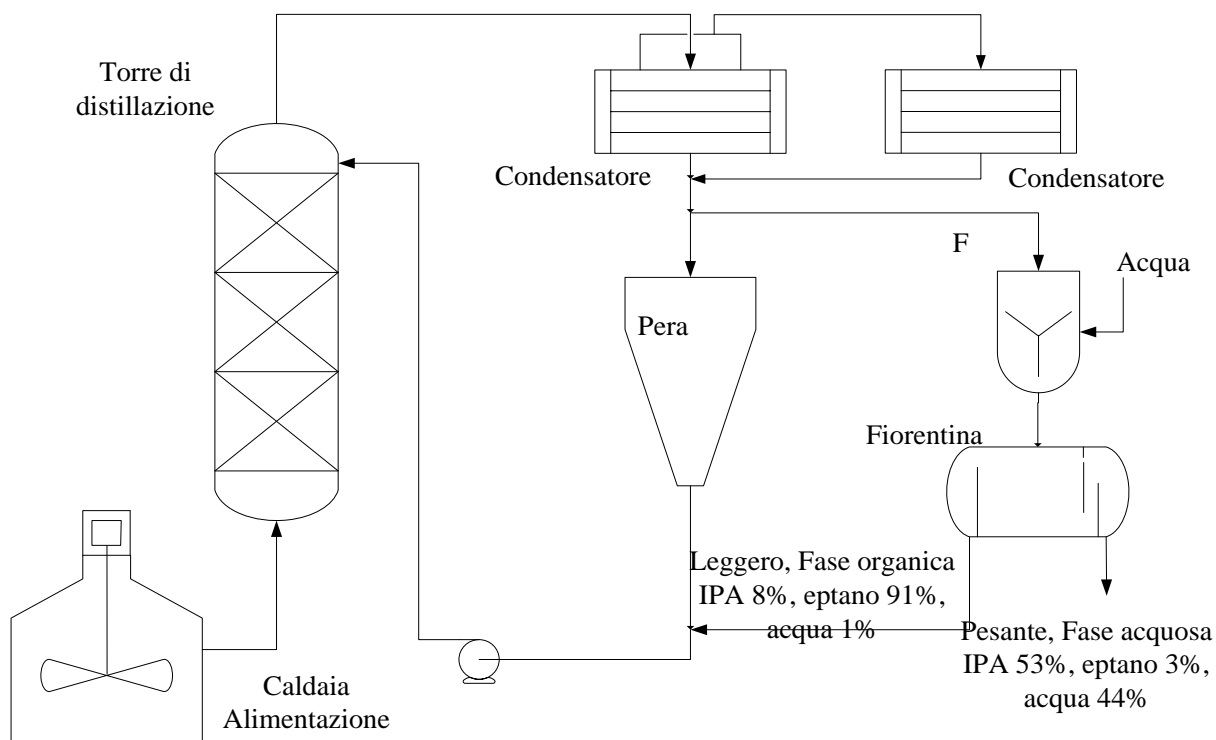


Figura 2.5. Rappresentazione dell'impianto utilizzato per la distillazione.

Questo sistema di calcolo è da ritenersi corretto solo se si considerano costanti la portata del distillato in testa la colonna (condizioni operative colonna costanti) e il calore latente molare della miscela.

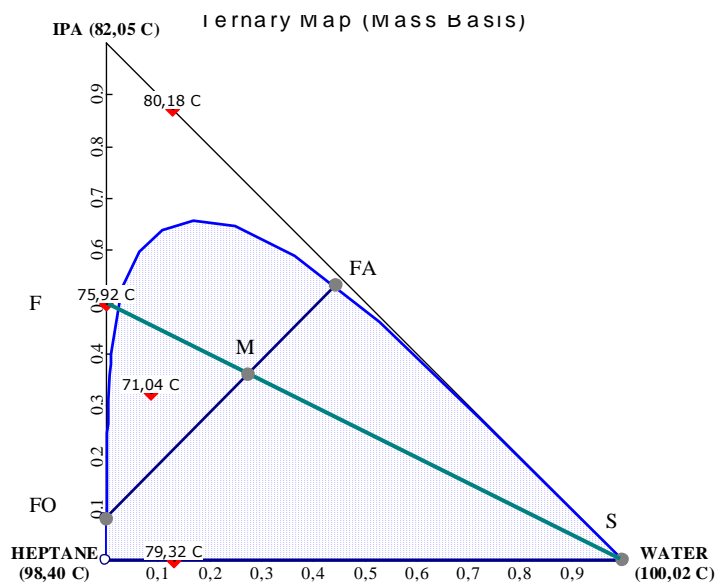


Figura 2.6. Rappresentazione del processo di concentrazione dell'azeotropo ternario. In evidenza la tie line passante per la composizione considerata. Pressione: 1 atm; temperatura: 35°C; base: frazione ponderale; modello LLE: NRTL.

Quindi dai bilanci di materia prima elencati e da una rappresentazione grafica del sistema ternario come in figura 2.6 è possibile calcolare una portata d'acqua costante di 400 kg/h fissata una portata di vapore di 250 kg/h.

I calcoli di questa portata sono tuttavia indicativi e sarà necessario verificarne l'esattezza effettuando delle ulteriori prove. È ipotizzabile che dopo la separazione di gran parte dell'isopropanolo in fase acquosa e la diminuzione della frazione riciclata, l'equilibrio si sposti e la portata di acqua da aggiungere possa diminuire seguendo l'andamento dello stesso. Tale procedimento verrà arrestato quando le temperature saranno molto discoste dalla temperatura di ebollizione dell'azeotropo binario. In questa *fase di transizione* si sta distillando una miscela di azeotropo binario e eptano; l'isopropanolo risulta molto disperso e più difficilmente separabile con acqua. Il materiale che si accumula verrà stoccato e potrà essere eventualmente riutilizzato in cicli successivi.

Il processo così descritto comporta delle difficoltà di gestione soprattutto nel definire e fornire una portata costante di acqua in fiorentina. In ultima analisi risulta la produzione di circa 860 kg di prodotti di scarto ogni 1000 kg di azeotropo binario distillato.

Capitolo 3

Prove e risultati sperimentali

Nel seguente paragrafo viene descritta la soluzione che si considera più vantaggiosa dal punto di vista di consumo di solvente e di gestione di processo. Inoltre viene illustrata una prova effettuata presso il laboratorio dell'azienda, che ha permesso di approfondire le conoscenze relative all'equilibrio ternario.

3.1 Processo approfondito - Concentrazione azeotropo ternario

Si è deciso di realizzare il processo attraverso una distillazione con *entrainer*. Come già illustrato, per la sua affinità con l'isopropanolo e la sua facile reperibilità, sembra essere l'acqua la sostanza migliore da utilizzare in questo caso. Il primo prodotto di distillazione è l'azeotropo ternario eterogeneo che, successivamente alla condensazione, viene caricato in un decantatore (*fiorentina*) e si separa in due fasi senza necessità di apportare energia.

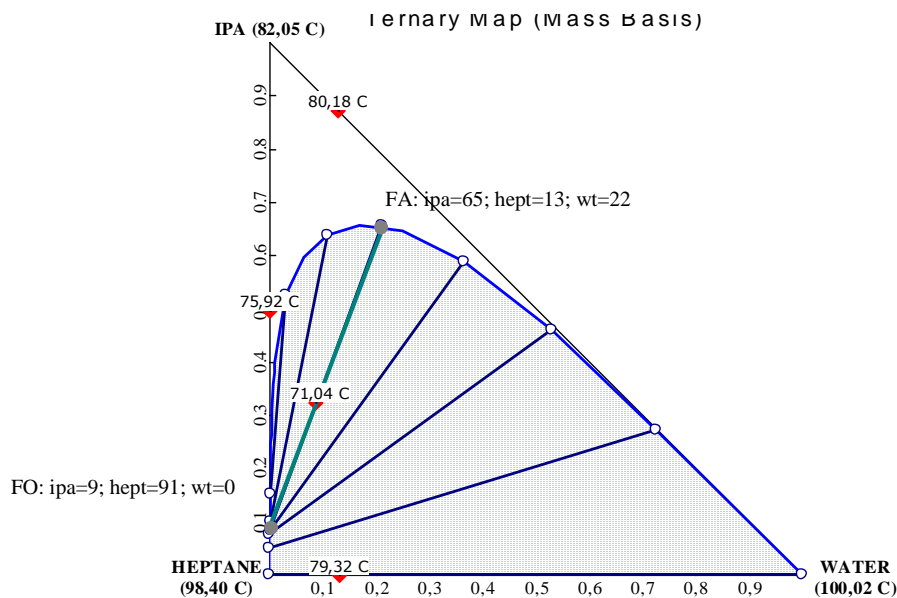


Figura 3.1. Rappresentazione del processo di concentrazione dell'azeotropo ternario. In evidenza la tie line passante per la composizione azeotropica. Pressione: 1 atm; temperatura: 35°C; base: frazione ponderale; modello LLE: NRTL.

Il *separatore di fase* o *separatore fiorentina* sfrutta la differenza di densità delle due fasi componenti la miscela che, introdotta lentamente, si separa quasi istantaneamente per effetto della gravità.

Note le caratteristiche dei componenti si possono ipotizzare le caratteristiche delle due fasi:

- una acquosa, più pesante, ricca in acqua e isopropanolo con minore presenza di eptano;
- una organica maggiore con eptano, isopropanolo e percentuale di acqua quasi nulla, che si sistemerà sopra la fase acquosa e che verrà riflussata in colonna.

La parte più ricca in acqua risulterà il prodotto di scarto e così verrà eliminato l'isopropanolo dalla frazione principale che andrà arricchendosi in eptano. Di conseguenza studiando la fase acquosa e la sua composizione si potrà valutare la quantità di acqua necessaria per isolare tutto l'isopropanolo.

Il bilancio di materia relativo all'acqua per la rappresentazione di figura 3.2 è il seguente:

$$x_{water}F = x_{water}FO + x_{water}FA \quad (3.1)$$

Osservando il diagramma di figura 3.1, si nota che nella separazione in fiorentina approssimativamente tutta l'acqua si concentra nella fase acquosa. Si ricava che per eliminare tutto l'isopropanolo occorrerebbe aggiungere inizialmente una quantità d'acqua pari a 75 kg ogni 1000 di miscela caricata, che comporta la produzione di 340 kg di fase acquosa. Naturalmente la quantità di acqua da aggiungere andrà ottimizzata in sede di processo a seguito di prove pratiche.

Con lo stesso ragionamento la quantità di eptano persa è solamente nella corrente di scarto e risulta essere di circa 45 Kg ogni 1000 di miscela iniziale. È chiaro che una resa di questo genere non è realizzabile e occorre tener conto del fatto che sarà impossibile che tutto l'isopropanolo venga solubilizzato in fase acquosa e che le perdite di eptano saranno maggiori.

Quando non si avrà più materiale per distillare azeotropo ternario l'equilibrio si sposterà e si avrà distillazione di un azeotropo binario e eptano (*fase di transizione*). Queste sostanze andranno stoccate in un serbatoio separato con la possibilità di poter essere recuperate in un ciclo successivo. Considerando in questa fase un eccesso di isopropanolo rispetto all'acqua si concentrerà in testa alla colonna l'azeotropo binario isopropanolo-eptano e eptano. L'obiettivo del processo è di aggiungere abbastanza acqua iniziale da ridurre al minimo la percentuale di isopropanolo rimasta in caldaia e di perdere meno eptano come azeotropo binario. Se si considera invece un eccesso di acqua iniziale, la sostanza in difetto per formare l'azeotropo ternario è l'isopropanolo e si formerà quindi una miscela di azeotropo acqua-eptano e eptano.

Quindi il rendimento del processo e la quantità di eptano utile recuperato è in funzione della quantità di acqua aggiunta inizialmente.

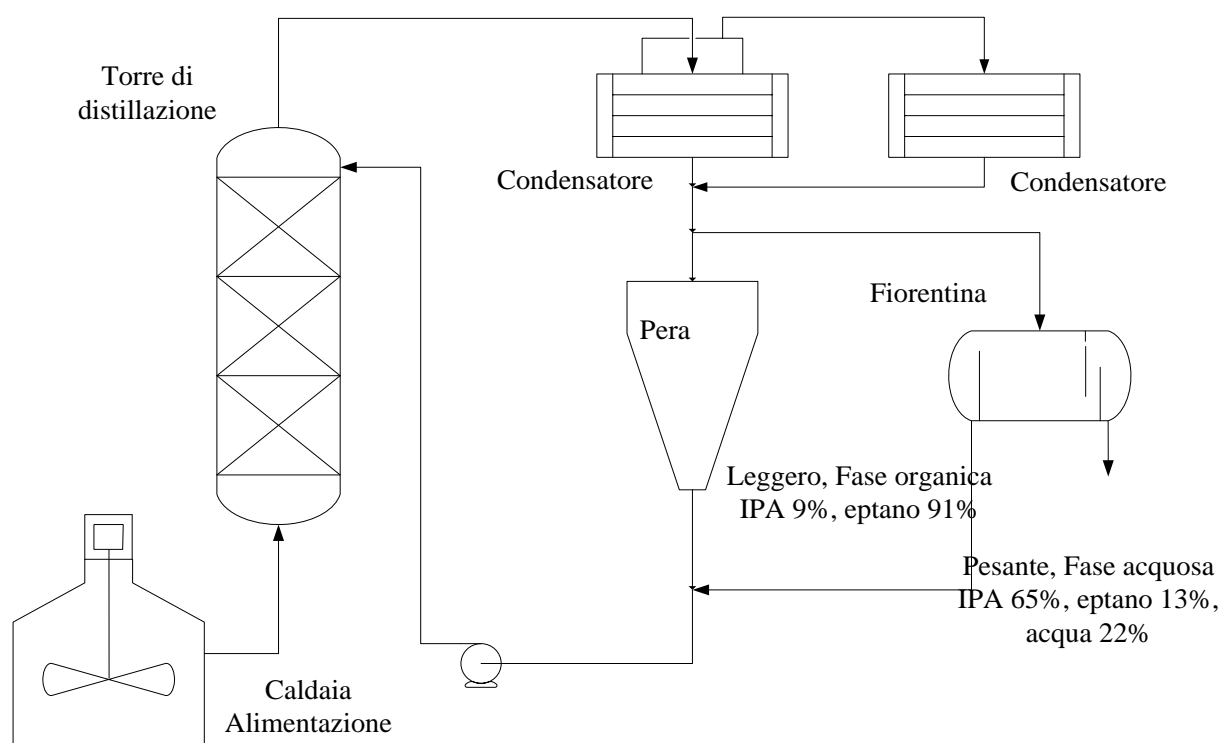


Figura 3.2. Rappresentazione dell'impianto utilizzato per la distillazione.

L'eptano non recuperato sarà nella fase acquosa, nella *fase di transizione* e nell'*holp up di colonna* (200-300l) ovvero quella parte di eptano che condenserà in fase di raffreddamento della colonna. L'eptano della fase acquosa può essere considerato perso, mentre quello nelle altre due fasi può essere recuperato in lavorazioni successive dopo aver sottoposto le miscele ad analisi per valutarne la titolazione e il reintegro.

3.2 Prova in laboratorio

Dal manuale Smallwood I.M. (2002), *The solvent recovery handbook* si sono ricavate informazioni utili sulla composizione degli azeotropi elencate in tabella 3.1.

Tabella 3.1. Composizioni di azeotropi binari e ternari

	% pond IPA	% pond Eptano	%pond Acqua	Temp (°C)
Azeo ipa/eptano/acqua	32.34	59.01	8.65	71
Azeo ipa/eptano	49.68	50.32	-	76
Azeo ipa/acqua	87.27	-	12.73	80
Azeo eptano/acqua	-	86.96	13.04	79

Sulla base di questi dati è stata effettuata la seguente prova di laboratorio:

si è presa una soluzione di 100g in composizione azeotropica, scaldata fino a 35°C (probabili condizioni operative anche in campo) e si è valutata la separazione in fase acquosa e in fase organica ottenendo i risultati presentati in tabella 3.2.

Tabella 3.2. Risultati della prova di laboratorio: composizioni della fase acquosa e della fase organica; quantità di fase acquosa e fase organica.

	% pond IPA(1)	% pond Eptano(1)	%pond Acqua(2)	%miscela
FA	66	13	21	36
FO	9	90	1	64

(1) *gascromatografo*: FID-Rilevatore a ionizzazione di fiamma (Flame Detector Ionization)

(2) *metodo di Karl Fischer*

Per definire il tenore d'acqua nelle fasi si è utilizzato il metodo di Karl Fischer.

La difficoltà riscontrata nell'esperimento è stata quella di riuscire a mantenere una temperatura costante di 35°C durante tutta la fase di analisi; infatti con una minima variazione di temperatura la solubilità può variare visibilmente stratificando ulteriormente i due campioni.

Dallo studio di un diagramma ternario (figura 3.1) ponendo l'attenzione sulla *tie line* relativa all'azeotropo si riscontra quanto riportato in tabella 3.3.

Tabella 3.3. Composizione della fase acquosa e della fase organica in seguito allo studio di un diagramma ternario.

	% pond IPA	% pond Eptano	%pond Acqua	%miscela
FA	65	13	22	40
FO	9	91	0	60

È naturale supporre che saranno presenti delle discontinuità tra i dati teorici e i risultati sperimentali, in quanto oltre ad errori sistematici e casuali sia della strumentazione che dell'operatore, le materie prime utilizzate per formare la miscela azeotropica non erano completamente incontaminate mentre i programmi di calcolo usano componenti con caratteristiche di purezza ideale (ASPEN utilizza n-heptane mentre si è utilizzata per la prova una miscela di più eptani).

Conclusioni e valutazioni in previsione

Dall'osservazione e dallo studio di altre lavorazioni è stato possibile fare delle previsioni sulla gestione del processo quando questo diventerà operativo in impianto.

Per le indicazioni successive si è considerato di utilizzare una colonna che lavori in discontinuo, dell'altezza di 11 metri e con 55 piatti teorici (HETP di 0.2 m).

La fase iniziale della lavorazione avverrà a riflusso totale per permettere alla colonna di entrare a regime. Quando la temperatura in testa alla colonna si sarà attestata sui 71°C (temperatura di ebollizione dell'azeotropo ternario) si potrà passare alla fase successiva in cui la miscela azeotropica condensata verrà avviata in fiorentina.

Sarà opportuno diminuire la portata di vapore (200 kg/h di vapore) e di riciclo in modo che si concentri meno materiale in testa alla colonna e che il rendimento del condensatore risulti migliore. La fase condensata avrà così una maggiore permanenza in fiorentina e si otterrà una migliore separazione. Questa parte di lavorazione è solitamente lunga e potrebbe richiedere diverse ore.

Nel momento in cui si noterà un cambiamento di temperatura, uno scostamento dai 71°C, si recupererà il distillato in un monta liquidi a parte. In questa miscela ci sarà una parte importante di eptano che potrà essere recuperato dopo aver fatto delle analisi e delle dovute considerazioni aggiungendolo a carichi successivi. Come già descritto prima, l'obiettivo sarà quello di ottimizzare la portata d'acqua iniziale in modo da ridurre al minimo la quantità di questa fase (solitamente 800-1000l).

Quando la temperatura si assesterà sui 98°C (temperatura di ebollizione dell'eptano) verrà distillato eptano che si può ritenere prodotto riutilizzabile dal reparto per la lavorazione.

La fase di stoccaggio di eptano *materia prima* potrà cominciare anche a 96-97°C perché già a queste temperature è possibile ricavare eptano ad un buon grado di purezza. Ovviamente dovranno essere effettuate delle analisi accurate per valutare che la sostanza rientri nei parametri imposti.

Con questo metodo si possono raggiungere rese molto elevate quando si sarà riusciti a definire con prove pratiche tutte le variabili di gestione.

Potrebbe essere utile affrontare un *pre-processo di estrazione per decantazione* che nelle valutazioni precedenti ha dimostrato di dare dei buoni risultati nelle prime fasi (capitolo 2.1).

Nomenclatura

Grandezze generali

PM = massa molare (g/mol)

BP = boiling point (°C)

ρ = densità (kg/L)

P = pressione

p^{sat} = tensione di vapore

T = temperatura

γ = coefficiente d'attività

α = coefficiente di volatilità relativa

A, B, C = coefficienti dell'equazione di Antoine

A, B = coefficienti dell'equazione di Van Laar

λ = calore latente di vaporizzazione

\dot{m} = portata ponderale (kg/h)

Q = portata di calore (kJ/h)

Grandezze utilizzate nell'estrazione e distillazione

F = portata di alimentazione del sistema di riferimento

S = portata di solvente (water)

M = portata di alimentazione complessiva

FO = fase organica

FA = fase acquosa

E = portata di estratto (estrazione)

R = portata di raffinato (estrazione)

Ringraziamenti

Un sentito ringraziamento all'azienda F.I.S. per avermi permesso di realizzare questa esperienza formativa. I miei riconoscimenti vanno in particolare al mio tutor aziendale, Ing. Michele Lora, sempre attento nei miei confronti; al direttore di stabilimento Ing. Moro, al direttore di produzione Dott. Destro e al responsabile di reparto Dott. Girardi; al responsabile in giornata Flavio Leonardi e agli operatori di turno sempre disponibili a spiegazioni sul campo.

Doveroso omaggio all'Ing. Marco Pittarlin per il fondamentale appoggio durante tutto il periodo trascorso in azienda.

Ringrazio il Professor Massimiliano Barolo per la disponibilità e i preziosi consigli nel periodo di tirocinio e nella stesura di questa tesi.

Riferimenti bibliografici

Boeche A., Cavallini A., Del Giudice S. (1994). *Problemi di termodinamica applicata*. CLEUP editrice (Padova).

Guarise G.B. (2005). *Lezioni di impianti chimici* (2° ed.). CLEUP editrice (Padova, Italia).

Luyben William L. and Chien I-Lung (2010). *Design and Control of distillation systems for separating azeotropes*. Wiley Edition & Sons (Hoboken, New Jersey, USA).

Perry R.H. and Green D.W. (2008). *Perry's Chemical Engineers' Handbook* (8th ed.). McGraw-Hill (New York city, NY, USA).

Smallwood I.M. (2002). *The solvent recovery handbook* (2° ed.). Blackwell Science Ltd (Oxford, England, UK).